

I, Ikuzo Tanaka, declare as follows:

1. I am a citizen of Japan residing at 24-5, Mejirodai 4-chome, Hachioji-shi, Tokyo, Japan.

2. To the best of my ability, I translated relevant portions of:

Japanese Patent Application Laid-Open No. 51-146572

from Japanese into English and the attached document is a true and accurate abridged English translation thereof.

3. I further declare that all statements made herein are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

Date: May 23, 2005

Ikuzo Tanaka
Ikuzo Tanaka

ABRIDGED TRANSLATION

Japanese Patent Application Laid-Open No. 51-146572

Laid-Open Date: December 16, 1976

Application No. 50-71023

Filing Date: June 12, 1975

International Classification: B29D 7/24

Inventors: Kenji Sudo, Tadashi Taguchi, and Yoshihiko Furuya

Address: c/o Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

515, Kojima-cho, Moriyama-shi, Shiga-ken

Applicant: ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

Address: 25-1, Hamadori 1-chome, Dojima, Kita-ku, Osaka

Title of the Invention:

METHOD FOR PRODUCING BIAXIALLY STRETCHED
POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE FILM

Problems to be solved by the Invention:

To produce a biaxially stretched polybutylene terephthalate film excellent in mechanical properties, heat resistance, transparency and dimensional stability achieved by sequentially biaxial stretching.

Solution:

A method for producing a sequentially, biaxially stretched polybutylene terephthalate film comprising the steps of stretching an unstretched film thereof at a temperature ranging from the glass transition temperature T_g of the polybutylene terephthalate resin to 100°C at the stretch ratio of 2.0 to 3.5 times in a direction perpendicular to the extrusion direction, and thereafter followed by stretching at a stretch ratio of 3 times or more at a high stretching speed of 100,000 % rpm or more in the

extrusion direction at a temperature higher than the first stretching temperature and lower than the melting point.



特 許 願

昭和 50 年 6 月 12 日

特許庁長官斎藤英雄 殿

1. 発明の名称 ^{ハロゲン}
2 軸延伸ポリブチレンテレフタレート
2. 発明者 ^{フィルムの製法}
滋賀県守山市小島町 515 番地
旭化成工業株式会社内
須藤 應 司 (ほか 2 名)
3. 特許出願人
大阪府大阪市北区堂島浜通 1 丁目 25 番地ノ 1
(003) 旭化成工業株式会社
代表者 宮崎 輝
4. 代理人
〒104 東京都中央区銀座 6 丁目 4 番 5 号 上原ビル 5 階
(7182) 弁理士 阿 形 明
電 話 (03) 9920 番

5. 添付書類の目録

明 細 書 1 通
図 面 1 通
願書副本 1 通
委任状 1 通
出願審査請求書 1 通



明 細 書

1. 発明の名称 2 軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム

2. 特許請求の範囲

ポリブチレンテレフタレートの未延伸フィルムをガラス転移点以上で 100℃以下の温度において、押出方向に対し直角の方向に 2.0 ないし 3.5 倍延伸し、次いで 1 段目の延伸温度より高くかつ融点以下の温度において毎分 100,000% 以上の高延伸速度で押出方向に 3 倍以上延伸することを特徴とする逐次 2 軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムの製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、1, 4-ブタンジオールとテレフタル酸とから誘導されたポリブチレンテレフタレートよりなる、機械的性質、耐熱性、透明性、寸法安定性の良好な逐次 2 軸延伸フィルムの製法に関するものである。

一般に熱可塑性樹脂フィルムの物性を改善するために、2 軸延伸を行うことは知られている。

①特開昭 51-146572

④公開日 昭51.(1976)12.16

②特願昭 50-71023

②出願日 昭50.(1975)6.12

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6613 37

⑤日本分類

2551K421

⑤Int.Cl?

B29D 7/24

この 2 軸延伸において多くのポリマー例えばポリエチレンテレフタレートの場合は逐次 2 軸延伸が適用されるが、ポリブチレンテレフタレートのように結晶化度の大きいポリマーは第 1 段延伸において結晶化が進行するため、第 2 段延伸の際にネッキングを生じやすくなり、逐次 2 軸延伸により均一な延伸を得ることは困難である。したがって、このような結晶化速度の大きなポリマーについては縦横両方向に同時に 2 軸延伸する方法がとられている(特開昭 49-80178 号公報参照)。

しかしながら、この同時 2 軸延伸法は、複雑な装置を必要とし、条件設定の自由度が小さく、高速運転が困難であり、局部的に延伸が不均一になり過量の延伸に基づく引裂強度の著しい低下をもたらすなど解決すべき問題が多い。

本発明者らは、ポリブチレンテレフタレートフィルムを逐次 2 軸延伸し、良好な性質を持つたフィルムを得る方法について鋭意研究を重ねた結果、特定の延伸条件を選ぶことによりその

目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明に従えば、溶融成膜したポリブチレンテレフタレート^{（１）}の未延伸フィルムを、はじめにガラス転移点以上、100℃以下の温度で横方向に2.0～3.5倍延伸する。この際、後続の縦方向延伸を容易にするために、横方向に対する配向をできるだけ抑制する必要がある。次いで第1段延伸の場合よりも高く、かつ融点以下の温度で縦方向に3倍以上、好ましくは3.0～6.0倍の範囲でフィルムを均一に延伸する。この際の延伸速度は、毎分100,000%以上という高速度を用いる。

このようにして、はじめにポリブチレンテレフタレートの逐次2軸延伸フィルムを得ることができる。

本発明方法において用いられるポリブチレンテレフタレートは、テレフタル酸と1,4-ブタンジオールとから誘導された繰返し単位を分子鎖中に少なくとも85%以上を含むる組成物

ムであることが望ましい。このため、縦延伸工程に入るまでのフィルムの予熱はできるだけ低く抑制する。縦延伸は第1段延伸より高い温度で、通常のロールの速度差を利用した延伸装置で、3.0倍以上、好ましくは3.0～6.0倍の延伸倍率の範囲で行われるが、ここで重要な点は延伸速度である。ネッキングのない均一な縦延伸を行うには、少なくとも毎分100,000%以上の延伸速度を与えなければならない。これ未満の速度では均一延伸は困難である。ここで延伸速度はフィルムの送り速度 V_1 (m/分)、引取り速度 V_2 (m/分)、フィルムが延伸される領域 a (m)、延伸倍率 X により下記のように定義される。

$$\text{延伸速度 (\% / 分)} = (X - 1) \times \frac{1}{a} \times \frac{V_1 + V_2}{2} \times 100$$

すなわち、式を見て判るように、延伸速度を上げるには延伸倍率 X を上げるか、 V_1 、 V_2 を上げるか、又は a を小さくするかのいずれかによれば良いが、延伸倍率 X が6倍を越えると、フ

リエステルであり、これは所望に応じ慣用の添加剤例えば帯電防止剤、難燃剤、滑剤、安定剤、染料、顔料などを含有することができる。

次に本発明の好適な実施態様を示すと、先ず230～300℃の温度でポリマーを溶融押し出し、冷却ロールへ接触させて急冷し、結晶化を抑制し未延伸のフィルムを得る。この未延伸フィルムを通常用いられているテンター等の横延伸装置で、ガラス転移点以上、100℃以下の温度で2.0～3.5倍横方向に延伸する。ガラス転移点未満の温度を用いると未延伸部が大きく残るネッキング延伸となるし、2.0倍未満の延伸では横方向が均一に延伸されず、厚みむらが残るため、上記条件で行う必要がある。また、100℃以上では結晶化が進むため、3.5倍以上の延伸では結晶化、配向が進むために2段目の延伸が困難となる。

このようにして横方向に延伸されたフィルムに対し次に縦延伸を施すが、この場合横延伸フィルムはできるだけ結晶化度の小さいフィル

ム破断が多くなり、 V_1 、 V_2 の増大も限界がある。他方、延伸域 a を小さくすることは延伸装置の改良で行いうる最も容易な延伸速度上昇の方法である。延伸域 a をできるだけ狭くするには、具体的には低速ロールと高速ロールの間隔をできるだけつめ、同時にロール径を細くすることによつてロール間のフィルムの長さを短くすることにより、達成される。

他に簡単な方法として、低速ロールの加熱により延伸温度を与えるのではなく、熱線ヒーターの照射等により、フィルムの長さ方向に、例えば、30mm以下という極めて狭い巾を加熱し、ほぼその領域に延伸点を固定するという方法がある。この方法は予熱時の結晶化を抑え、極めて速やかに延伸温度までフィルムの温度を上昇させるのに好都合であると同時に、高温下でのロールへのフィルムのベタツキ、剥離ムラを起すことがない点で、安定な均一延伸ができる有利な方法の一つである。

また、他の1つの方法は上記低速ロールと高

速ロールの間に小径の加熱ロールを設置し、接触長さを小さくして延伸することにより、延伸域を狭めて延伸速度を上げることも可能である。

縦延伸においては、延伸温度は横延伸温度以上融点以下が好適である。横延伸温度未満ではネッキング延伸となり、厚みの均一なフィルムを得ることが困難である。また、延伸温度が高過ぎると、結晶化度が上昇し、不均一延伸になり最終的に破断する。したがって、最適延伸温度は横延伸フィルムの性質、すなわち配向度、結晶化度で決定される。

また、本発明において重要な点の1つは縦延伸倍率の範囲である。横延伸温度、縦延伸温度を一定にすると、ネッキングの消失する縦延伸倍率は1段目の横延伸倍率により異なった値を取り、ほぼ1次の関係を示す(第1図参照)。ネッキングの消失する縦延伸倍率は横延伸温度、縦延伸温度によっても異なった値を示し、横延伸温度が高いほど、かつ第2段の縦延伸温度が高いほど、縦延伸倍率が高くなる傾向がある。

縦延伸倍率が変わる領域である。

本発明による2軸延伸フィルムはそのままでも良好な引張り強度、耐衝撃性を有するが、延伸により生じた内部歪みのため、加熱によつて収縮する等の欠点を有するので、かかる点が問題となる用途においては、寸法安定性を付与するため熱固定することが好ましい。

次に実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例中の測定値は次の方法によつて測定した。

(1) 引張り

20℃の室温にて巾15mmの試験片をチャック間100mm、伸長速度200mm/分で測定、 $E-5$ 値は5%伸長時の応力である。

(2) 熱収縮率

150℃の雰囲気中で2時間自由収縮をさせた時の寸法変化をパーセントで表示。

(3) 密度

第1図は横延伸の倍率、温度及び縦延伸温度とネッキングの消失する縦延伸倍率との関係を示すグラフであるが、縦延伸倍率を R_M 、横延伸倍率を R_T としたときの、ネッキングが消失する縦延伸倍率は、

$$R_M = R_T + 1 \quad \text{————— (1)}$$

と

$$R_M = \frac{4}{3} R_T + 1 \quad \text{————— (2)}$$

$$(\text{ただし } 2.0 \leq R_T \leq 3.5)$$

の2本の直線に囲まれた範囲に存在する。すなわち式(1)で示される直線より下の領域では、いかなる条件でも不均一延伸となり、式(2)で示される直線より上の領域では、いかなる場合でも均一延伸となる。ただし、いかなる場合でも縦延伸の最高倍率は6倍程度であり、これを越えると破断の頻度が急増し安定な延伸が困難となる。この2直線に囲まれた部分、すなわち第1図の斜線で示した部分は先にも述べたように、延伸条件、特に温度によつてネッキング消失の

n-ヘプタン、四塩化炭素の密度勾配管を用い、25℃で測定。

実施例1

ポリブチレンテレフタレートを250℃で溶融して、Tダイより30℃の冷却ロール上に押し出し、厚さ150μの実質的に無定形のフィルムを得た。

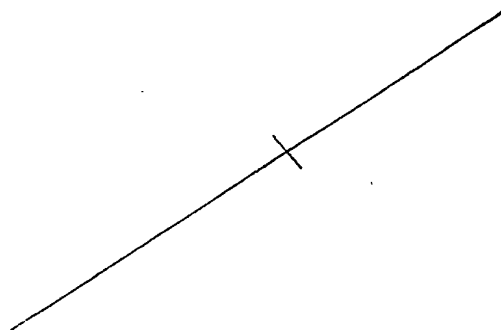
このフィルムをテンターを用いて、60℃の温度で横方向に3倍延したのち、縦方向に90℃で均一に延伸されるまで延伸した所、4.5倍付近から均一に延伸され、6倍付近で延伸切れた。この延伸フィルムを200℃で熱固定して得られたフィルムの物性を第1表に示す。

縦延伸はロール間で行い、低速ロールと高速ロールの間に自由駆動の小径ロールを配し、これにより延伸を行つた。低速ロール速度は4m/分、延伸域は2cmであつた。なお、以下の実施例でも未延伸フィルムの成膜、延伸方式は同様である。

比較のため、毎分100,000%以下の縦延伸

を行い、延伸状況を観察した。先ず、中間ロール径を大きくして、延伸減を上げたところ、4.5倍でもネッキングが消えず、さらに倍率を上げたところ破断した。4.5倍での延伸速度は 0.77×10^5 %/分であつた。

また、低速ロール速度を1.6 m/分 に下げて縦延伸を行つたところ、4.5倍ではネッキングが消失せず、さらに倍率を上げたところ均一ならず5倍付近で破断した。4.5倍での延伸速度は 0.72×10^5 %/分であつた。



第 1 表

縦延伸速度 (%/分)	縦延伸倍率	F-5値 (kg/cm ²)		破断強度 (kg/cm ²)		破断伸び (%)		熱収縮 (%)		密度 (g/cc)
		MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	
未延伸 フィルム	0	4.2	3.5	—	—	>600	>600	—	—	1.284
4.5	192×10^5	6.7	6.2	198	9.5	4.5	8.9	4.2	4.6	1.323
5.0	24×10^5	7.2	5.8	223	10.9	2.3	5.0	5.9	4.2	1.322
5.5	585×10^5	7.5	5.2	226	10.4	2.5	5.3	6.2	4.0	1.324

実施例 2.

実施例 1 と同様の厚さ150μの無定形フィルムを60℃の温度で横方向に1.8倍、2倍、2.5倍、3倍、3.5倍、3.8倍延伸し、次いで90℃で縦方向に延伸して、均一に延伸される倍率を調べたところ、第2表のようになつた。なお低速ロール速度は4 m/分とした。横延伸倍率1.8倍では横方向の厚みムラが悪く、実用に適さなかつた。

第 2 表

横延伸倍率	1.8	2.0	2.5	3.0	3.5	3.8
縦方向均一延伸倍率	3.0以上	3.4以上	3.8以上	4.5以上	5.0以上	ネッキング3倍で延伸切れ
縦延伸速度 (%/分)	0.8×10^5 以上	1.06×10^5 以上	1.34×10^5 以上	1.9×10^5 以上	2.4×10^5 以上	—

第2表より、横延伸倍率は2.0～3.5倍が適当であることがわかる。

実施例 3.

厚さ150μのポリブチレンテレフタレート
の無定形フィルムを30℃、50℃、80℃、100℃、110℃の温度で横方向に3倍延伸し、次いで縦方向に90℃、120℃、150℃、180℃の温度で延伸し、均一に延伸される温度と倍率を調べた。その結果を第3表に示す。

なお横延伸温度30℃では均一に延伸されず、ネッキングが発生し、縦延伸には使用できなかつた。

第 3 表

(1) 横延伸温度50℃

縦延伸倍率	縦延伸速度 (%/分)	縦 延 伸 温 度 (℃)			
		90	120	150	180
3.0	0.8×10^5	ネッキング	ネッキング	ネッキング	延伸切れ
4.5	1.9×10^5	均一延伸	均一延伸	同上	—
5.0	2.4×10^5	同上	同上	均一延伸	—
6.0	3.5×10^5	延伸切れ	同上	同上	—

(2) 横延伸温度 80℃

縦延伸倍率	縦延伸速度(%/分)	縦 延 伸 温 度 (℃)			
		90	120	150	180
3.0	0.8×10^5	ネッキング	ネッキング	ネッキング	延伸切れ
4.5	1.9×10^5	同上	均一延伸	同上	—
5.0	2.4×10^5	均一延伸	同上	均一延伸	—
6.0	3.5×10^5	延伸切れ	延伸切れ	同上	—

(3) 横延伸温度 100℃

縦延伸倍率	縦延伸速度(%/分)	縦 延 伸 温 度 (℃)			
		90	120	150	180
3.0	0.8×10^5	延伸切れ	ネッキング	ネッキング	延伸切れ
4.5	1.9×10^5	—	均一延伸	同上	—
5.0	2.4×10^5	—	延伸切れ	均一延伸	—
6.0	3.5×10^5	—	—	延伸切れ	—

(4) 横延伸温度 110℃

どの温度でも均一に延伸できず、しかも3倍付近で延伸切れ。

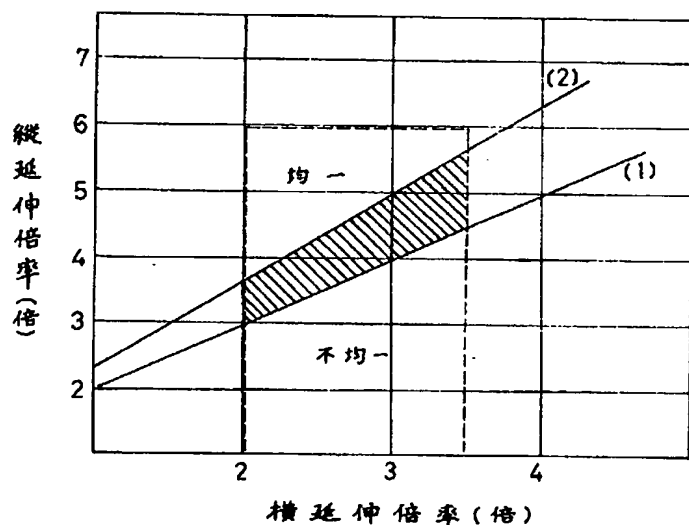
4. 図面の簡単な説明

第1図は先ず横方向に延伸し、次いで縦方向に延伸した時、ネッキングが消失して均一な延伸が行われる横延伸倍率と縦延伸倍率の関係を示すグラフである。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形 明

第 1 図



6. 前記以外の発明者

滋賀県守山市小島町515番地
旭化成工業株式会社内
田口 惟 志
同 所
古 屋 義 彦

手続補正書

昭和50年7月21日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 事件の表示

昭和50年 特許願 第71023号

2. 発明の名称

2軸延伸ポリプロチレンテレフタレート
フィルムの製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜通1丁目25番地ノ1

氏 名 (003)旭化成工業株式会社

代表者 宮崎 輝

4. 代理人

〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 上屋ビル5階

71021 弁理士 阿形 明

電話 571-9920番

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正により増加する発明の数

0

7. 補正の概要

明細書の発明の詳細な説明の欄

特開昭51-146572(6)

8. 補正の内容

(1) 第2ページ第4行目の「結晶化度」を「結晶化速度」に訂正します。

(2) 第2ページ下から7~5行の「高速運転…が多い。」を次のように訂正します。

「高速運転が困難である。また、クリップで把持された状態で縦横同時に延伸されるため、この部分に応力が集中し延伸時に裂け易く、薄物フィルムおよび高配向フィルムが得難い等の問題点を有している。」

(3) 第3ページ第8行目の「できるだけ」を「必要最少限に」に訂正します。

